

THiocarbamic Acid S-Alkyl Ester-Based Lens and Its Production

Patent Number: JP3084021

Publication date: 1991-04-09

Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 03

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent: JP3084021

Application Number: JP19890220350 19890829

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G18/38; C08G18/18; G02B1/04

EC Classification:

Equivalents: JP2950862B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the title light-weight lens suitable as lens of glasses, etc., having excellent optical physical properties by adding a specific tertiary amine to a mixture of polyisocyanate and polythiol and subjecting to casting polymerization.

CONSTITUTION: A polyisocyanate containing secondary or tertiary isocyanate and one or more sulfur atoms except mercapto group is blended with a polythiol such as mercapto compound containing hydroxyl group in the molar ratio of NCO/SH (functional group) of 0.5-3.0 5ppm-1% tertiary amine (e.g. dimethylaminoethyl acetate) is added to the blend, which is optionally mixed with a chain extender, a light stabilizer, a crosslinking agent, etc., are cast into a mold and polymerized at -20 to 200 deg.C for 0.5-72 hours to give the objective lens.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-84021

⑫ Int.Cl.

C 08 G 18/38
18/18
G 02 B 1/04

識別記号

NDQ
NFV

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J
7102-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズおよびその製造方法

⑮ 特 願 平1-220350

⑯ 出 願 平1(1989)8月29日

⑰ 発 明 者	金 村 芳 信	神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑰ 発 明 者	笹 川 勝 好	神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
⑰ 発 明 者	今 井 雅 夫	神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
⑰ 発 明 者	鈴 木 順 行	神奈川県鎌倉市長谷4-1-28
⑰ 出 願 人	三井東庄化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑰ 代 理 人	弁理士 若 林 忠	

明細書

1. 発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) ポリイソシアネートとポリチオールの混合物に、分子内に電子吸引基を有する3級アミンを添加して、注型重合することを特徴とするチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズの製造方法。
- 2) 前記ポリイソシアネートが、2級および/または3級のイソシアネート基を有するポリイソシアネートである請求項1記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズの製造方法。
- 3) ポリイソシアネートとポリチオールの混合物に、分子内に電子吸引基を有する3級アミンを添加して、注型重合して得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ。
- 4) 前記ポリイソシアネートが、2級および/または3級のイソシアネート基を有するポリイソシ

アネートである請求項3記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズと、その製造方法に関するものである。さらに詳しくは、ポリイソシアネートとポリチオールとの混合物に、分子内に電子吸引基を有する3級アミンを添加して、注型重合することを特徴とするチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズの製造方法およびその製造方法によって得られるレンズに関するものである。

【従来の技術】

従来、ポリイソシアネートとポリオールよりウレタン樹脂を得る場合、3級アミンを触媒として用いる技術は公知である。

本発明者は、ポリイソシアネートとポリチオールより、チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズを得る研究を行なっている。

一般に、プラスチックレンズは、ガラスモール

ドと樹脂製ガスケットよりなるモールド型中にモノマーを注入し、加熱硬化させて得られるが、モノマー調合から注入まで、6～8時間必要であり、その間、モノマーは注入可能な粘度を維持していなければならない。さらに、モールド型に使用する樹脂製ガスケットは、熱可塑性樹脂でできており、その耐熱性は、一般に120℃以下である。また、経済性の面から、レンズ成型に要する時間は特殊なものを除き、一般に24時間以内でなければならないとされている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、従来、重合触媒として有機錫化合物を用いてきたが、例えば、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)の反応の場合、有機錫触媒では活性が小さく、モノマーのゲル化に120℃以上の温度が必要であり、更に重合に要する時間も24時間以上必要であった。更に、有機錫化合物のかわりに、トリエチルアミン等の3級アミンを用いると、活性が大きく、触媒添加と同

ステル基、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基などの基を有する化合物であり、具体的には、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルアミノアクリロニトリル、ジエチルアミノアクリロニトリル、ジメチルアミノアセトン、3-ジメチルアミノアクリロレイン、ジメチルアミノメチレンマロノニトリル、ジエチルアミノアセトン、ジエチルアミノアセトニトリル、1-ジエチルアミノ-3-ブタノン、ジメチルアミノアセトニトリル等の化合物である。

これら3級アミンの添加量は、モノマーの組合せによっても違うが、一般に5ppm～1%である。

本発明において、原料として用いるポリチオールは、メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を有するポリチオール、ヒドロキシル基を有するメルカブト化合物、ヒドロキシル基を有し、メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄

時に爆発的に反応が進み、モノマー混合物をモールド型に注入することは不可能であった。

【課題を解決するための手段】

このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を加えた結果、3級アミンのうち、分子内に電子吸引基を有する3級アミンが、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物よりチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズを得る場合の触媒として、適当な活性、すなわち室温付近で充分なポットライフを持ちながら、120℃以下の温度で24時間以内にレンズを作り得る活性を有することを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物に、分子内に電子吸引基を有する3級アミンを添加して、注型重合することを特徴とするチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズの製造方法、および注型重合して得られるレンズである。

本発明において用いられる、分子内に電子吸引基を有する3級アミンとは、例えば、分子内にエ

原子を有するメルカブト化合物なども用いられる。

具体的には、ポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルブロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビシクロ[2.2.1]ペプタ-exo-cis-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(2-メルカブトアセテート)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(3-メルカブトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、ジエ

チレングリコールビス（3-メルカブトプロピオネート）、1,2-ジメルカブトプロビルメチルエーテル、2,3-ジメルカブトプロビルメチルエーテル、2,2-ビス（メルカブトメチル）-1,3-プロパンジチオール、ビス（2-メルカブトエチル）エーテル、エチレングリコールビス（2-メルカブトアセテート）、エチレングリコールビス（3-メルカブトプロピオネート）、トリメチロールプロバンビス（2-メルカブトアセテート）、トリメチロールプロバンビス（3-メルカブトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカブトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカブトプロピオネート）等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物、1,2-ジメルカブトベンゼン、1,3-ジメルカブトベンゼン、1,4-ジメルカブトベンゼン、1,2-ビス（メルカブトメチル）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトメチル）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトメチル）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチル）ベンゼン、1,3-ビス（メ

シ) ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカブトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカブトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカブトベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-

ルカブトエチル) ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチル) ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチレンオキシ) ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチレンオキシ) ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチレンオキシ) ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチレンオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリメルカブトベンゼン、1,2,4-トリメルカブトベンゼン、1,3,5-トリメルカブトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチル) ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチル) ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチル) ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチル) ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチル) ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチル) ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチレンオキシ) ベンゼン、

ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラゼンジメタンチオール、1,3-ジ(*p*-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(*p*-メルカブトフェニル)ベンタノン等の芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(*p*-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカブトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアシン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアシン、2-アミノ-

-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-モルホリノ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-メトキシ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-フェノキシ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6- ジチオール-sym- トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物が挙げられる。

メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有する2官能以上のポリチオールとしては、例えば1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチルチオ)ベ

(3-メルカブトプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカブトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトエチルエーテル)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエス

ンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化合物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロピル)スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-ビス

(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエス

テル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジクリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、等の脂肪族ポリチオール、3,4'-チオフェンジチオール、ビスマチオール、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール等の複素環化合物等が挙げられる。

更には、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。

また、ヒドロキシル基を有するメルカブト化合物としては、例えば、2-メルカブトエタノール、

ドロキシエチルチオ-3-メルカブトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカブトジフェニルスルホン、2-(2-メルカブトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ジメルカブトエタンモノ(サリチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。更にはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これらポリチオールは単独で用いても、あるいは二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において原料として用いる、ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナンメチレンジイソシアネート、2,2'-ジメチルベンタノンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-

3-メルカブト-1,2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカブトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカブトシクロヘキサン、2,4-ジメルカブトフェノール、2-メルカブトハイドロキノン、4-メルカブトフェノール、1,2-ジメルカブト-3-プロパノール、1,3-ジメルカブト-2-プロパノール、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール、1,2-ジメルカブト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールビス(チオグリコレート)等が挙げられる。更にはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。

また、ヒドロキシル基を有し、メルカブト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含むメルカブト化合物としては、例えば、ヒドロキシメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン、1-ヒ

ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス(イソシアネートエチル)カーポネート、ビス(イソシアネートエチル)エーテル、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- n -ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、2-イソシアネートプロピル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、 α , α ', α '-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメ

チル) ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル) フタレート、メチチリレントリイソシアネート、2,6-ジ(イソシアネートメチル) フラン、等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルメタンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネート-n-ブチリデン) ベンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、

メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル) エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-3,5,2',4'、6'-ベンタイソシアネート、フェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フェニルイソシアネートエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピレン

(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、

リコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルホンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオジプロピルジイソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアネートメチルベンゼン)スルフィド、1,2-ビス(4-メトキシ-3-イソシアネートフェニルチオ)エタンなどの芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィ

ド-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6,6'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3,3'-ジイソシアネートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、ベンジジンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-

ジイソシアネート、1,2-ビス(4-メトキシ-3-イソシアネートフェニルスルホニル)エタン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネートなどの芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートベンゼンスルホニル-4'-イソシアネートフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアネートベンゼンスルホニル-4'-イソシアネートフェノールエステルなどのスルホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアネートベンゼン、ジベンゼンスルホニルエチレンジアミン-4,4'-ジイソシアネート、N,N'-ビス(4-メトキシ-3-イソシアネートベンゼンスルホニル)エチレンジアミン、4-メチル-3-イソシアネートベンゼンスルホニルアニリド-4'-メチル-3'-イソシアネートベンゼンなどの芳香族スルホン酸アミド系イソシアネート、チオフェン-2,5-ジイソシアネート等の含硫複素環化合物、その他、1,4-ジチアン-2,5-ジイソシアネートなどが挙げられる。

また、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのブレボリマー変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物もまた使用できる。これらのポリイソシアネートの中では、2級および/または3級のイソシアネート基を有するポリイソシアネートは、1級のイソシアネート基のみを有するポリイソシアネートに比べ、一般に反応性が低いが、本発明はそのような反応性の低いイソシアネートを使用した場合に特に効果が大きい。

また、以上のポリイソシアネートは、単独で用いてもよく、また二種類以上を混合して用いてよい。

本発明におけるポリイソシアネートとポリチオールの使用割合は、NCO / SH(官能基)モル比が通常 0.5~3.0 の範囲内、好ましくは 0.5~1.5 の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、チオカルバミ

ン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とメルカブト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によっては、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合以外にアロハネット結合、ウレア結合、ピウレット結合などを含有しても、もちろん差し支えない。

例えば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、更にイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも 100°C 以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレア結合、ピウレット結合を利用することもできる。このように、イソシアネート化合物と反応するメルカブト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤、離型剤など

の種々の物質を添加しても良い。

所望の反応速度に調整するために、チオカルバミン酸S-アルキルエステルの製造において用いられる他の公知の反応触媒、例えば、有機錫化合物を混合して使用することもできる。

本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、ポリチオールとポリイソシアネートと触媒とを混合し、モールド中に注入し重合させる。

重合温度および時間はモノマーの種類、触媒等の添加剤によっても違うが、通常、-20~200℃、0.5~72時間である。

また、重合したレンズは必要に応じアニールを行なってもよい。

[発明の効果]

このようにして得られる本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズは、優れた光学物性を有し、軽量で、耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズとして使用するのに好適であ

る。注入が可能なものを(○)、不可能なものを(×)とした。

重合性:

90℃で12時間以内にゲル化したものを(○)、ゲル化しなかったものを(×)とした。

外観: 目視により観察した。

実施例1

イソホロンシイソシアネート44g、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)48g、ジブチルチジラウレート0.1g、酢酸ジメチルアミノエチル0.02g、内部離型剤0.1gを混合し、室温で8時間脱泡を行なった。その後、ガラスモールドと樹脂製ガスケットよりなるモールド型中に注入し、90℃で12時間加熱したところゲル化した。更に150℃まで昇温した後、レンズを取り出した。この時、ガスケットは溶融していた。こうして得られたレンズは、無色透明で、屈折率 $n_{D}^{20} = 1.55$ 、アッペ数 ν_{D}^{20}

る。

また、本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッショング性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的、化学的処理を施すことができる。

[実施例および比較例]

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、ポットライフ、重合性、および外観は以下の試験方法により評価した。

屈折率、アッペ数:

ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

ポットライフ:

モノマー調合後、室温で8時間脱泡した後、通常の加圧条件でモールドへ

=47であった。

実施例2~7、比較例1~5

実施例1と同様にして表-1の組成でレンズ化を行ない、結果を表-1に示した。

表 1

	イソシアネート (使用量)	ポリチオール (使用量)	触媒 (使用量)	屈折率 n_{D}^{20}	アッペ数 ν_{D}^{20}	ポットライフ	重合性	外観	
実施例 2	イソロジイソシアート (44 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	ジブチルチラクレート (0.4g) 酢酸ジメチルアミノエチル (0.02g)	1.60	40	○	○	無色透明	
3	■-キシリレンジイソシアート (38 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	ジブチルチラクレート (0.1g) ジメチルアミノエチルメタクリレート (0.01g)	1.66	32	○	○	〃	
4	■-キシリレンジイソシアート (38 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	ジエチルアミノアクリロニトリル (0.05g)	1.66	32	○	○	〃	
5	ビス(イソシアートメチル) シクロヘキサン (39 g)	ベンタエリスリトルテトラキス(3-メルカブトプロピオネート) (48g)	ジメチルアミノエチルメタクリレート (0.01g)	1.56	46	○	○	〃	
6	イソロジイソシアート (22 g)	■-キシリレンジイソシアート (19 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	ジブチルチラクレート (0.5g) ジメチルアミノアクリロニトリル (0.01g)	1.63	36	○	○	〃
7	イソロジイソシアート (22 g)	■-キシリレンジイソシアート (19 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	ジブチルチラクレート (2-チオキサンエート) (0.4g) ジメチルアミノプロピオニトリル (0.01g)	1.63	36	○	○	〃
比較例 1	イソロジイソシアート (44 g)	ベンタエリスリトルテトラキス(3-メルカブトプロピオネート) (48g)	ジブチルチラクレート (1.0g)	1.55	47	○	×	〃	
2	イソロジイソシアート (44 g)	ベンタエリスリトルテトラキス(3-メルカブトプロピオネート) (48g)	トリエチルアミン (0.01g)	測定不能	測定不能	×	○	不均一に重合	
3	イソロジイソシアート (44 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	トリエチルアミン (0.01g)	〃	〃	×	○	〃	
4	イソロジイソシアート (44 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	N-メチルモルヒン (0.01g)	〃	〃	×	○	〃	
5	■-キシリレンジイソシアート (38 g)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (34g)	N-メチルモルヒン (0.01g)	〃	〃	×	○	〃	